

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 826 380 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

04.03.1998 Patentblatt 1998/10

(51) Int. Cl.⁶: A61L 15/58, A61F 13/02,
C09J 7/02

(21) Anmeldenummer: 97112605.7

(22) Anmeldetag: 23.07.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV RO SI

(30) Priorität: 06.08.1996 DE 19631422

(71) Anmelder:

Beiersdorf Aktiengesellschaft
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:

- Himmelsbach, Peter
21614 Buxtehude (DE)
- Jauchen, Peter
22455 Hamburg (DE)

- Albrod, Andreas, Dr.
21217 Seevetal (DE)
- Andrews, Arthur-Hugh
25337 Kölln-Reisiek (DE)
- Keite-Telgenbüscher, Klaus, Dr.
22335 Hamburg (DE)
- Leutz, Reiner
21465 Reinbek (DE)
- Scharnhorst, Christian
25491 Hetlingen (DE)
- Stradt, Thorsten
22763 Hamburg (DE)
- Kummer, Andreas B., Dr.
21079 Hamburg (DE)
- Trotter, Sebastian
21244 Buchholz (DE)

(54) **Selbstklebend ausgerüstete Trägermaterialien**

(57) Mindestens einseitig selbstklebend ausgerüstete Trägermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß die Selbstklebemasse eine Haftschmelzklebemasse ist, die bei einer Frequenz von 0,1 rad/s eine dynamisch-komplexe Glasübergangstemperatur von weniger als -3 °C, bevorzugt von -6 °C bis -30 °C, ganz besonders bevorzugt von -9 °C bis -25 °C, aufweist, sowie deren Verwendung insbesondere zur Herstellung von medizinischen Produkten wie Pflaster, Bandagen oder Binden.

EP 0 826 380 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft mindestens einseitig selbstklebend ausgerüstete Trägermaterialien, die mit einer Hafts-
schmelzklebmasse ganz oder teilweise beschichtet worden sind, sowie deren Verwendung.

5 Stark klebende orthopädische Bandagen und andere medizinische Produkte werden üblicherweise vollflächig mit einer Zink-Kautschuk-Klebmasse beschichtet. Das Verkleben derartiger Produkte auf der Haut zeigt nach dem Ablösen deutliche Hautirritationen und eine mechanische Beanspruchung der Haut. Die Verklebung läßt sich ohne Hilfsmittel nur unter Schmerzen lösen.

Fallweise kommt es zu allergischen Reaktionen. Die verwendeten Klebmassen führen darüber hinaus oft zu einem
10 Massetransfer, d.h. einem Umspulen, auf die Haut.

Die Verwendung von hautfreundlichen Klebmassen, wie Acrylatklebmassen, ist aufgrund der geringen Scher-
stabilität und Anfaßklebrigkeit nicht erwägenswert. Eine Verbesserung durch eine Nachbehandlung, insbesondere Ver-
netzung, ist möglich, jedoch bleibt das Ergebnis insgesamt unbefriedigend. Weiterhin reicht die Klebkraft auf der
Trägersrückseite solcher Systeme bei zirkulär angelegten Verbänden mit mehreren Lagen nicht für einen stabilen funk-
15 tionalen Verband aus. Die propriozeptive Wirkung ist gegenüber den Systemen mit einer Zink-Kautschuk-Klebe-
masse geringer.

Andere bekannte Klebesysteme auf Basis von herkömmlichen Blockcopolymeren sind zum einen durch hohen
Stabilisatorzusatz nicht hautfreundlich bzw. zeigen durch die hohe Kohäsivität bislang nur eine Eignung für technische
Anwendungsfälle, zum anderen sind sie nicht stark hautklebend und hauthaftend einzustellen.

Bei der partiellen Beschichtung zeigt sich aufgrund eines begrenzt möglichen Masseauftrags eine zu geringe Kleb-
kraft, insbesondere bei schweren Trägermaterialien.

Die zuvor genannten Klebmassen sind druckempfindliche Selbstklebmassen, wobei die Massen für die Verar-
beitung in einer Trägermatrix vorliegen können. Als Trägermatrix werden gängige organische oder anorganische Löse-
mittel oder Dispergiermittel verstanden.

25 Systeme ohne Trägermatrix werden als 100 %-Systeme bezeichnet und sind ebenfalls nicht unbekannt. Sie wer-
den im elastischen oder thermoplastischen Zustand verarbeitet. Eine gängige Verarbeitungsweise ist die Schmelze.
Auch solche Haftschnelzklebmassen sind im Stande der Technik bereits vorbeschrieben. Sie basieren auf natürli-
chen oder synthetischen Kautschuken und/oder anderen synthetischen Polymeren.

Aufgrund ihrer hohen Härte ist für solche 100 %-Systeme die Hauthaftung problematisch.

30 Vorteilhaft an den 100 %-Systemen ist, daß bei ihnen verfahrenstechnisch ein Entfernen der Trägermatrix, d.h. der
Hilfsmittel vermieden wird, wodurch sich die Verarbeitungsproduktivität steigert und sich gleichzeitig der Maschinen-
und Energieaufwand reduziert. Weiter wird so ein Verbleiben von Reststoffen der Trägermatrix reduziert. Dieses
begünstigt wiederum die Senkung des allergenen Potentials.

Es ist ferner bekannt, derartige Selbstklebmassen nicht nur vollflächig sondern auch rasterpunktförmig aufzubrin-
gen, beispielsweise durch Siebdruck (DE-PS 42 37 252), wobei die Klebstoffpunkchen auch unterschiedlich groß
und/oder unterschiedlich verteilt sein können (EP-PS 353 972), oder durch Tiefdruck von in Längs- und Querrichtung
zusammenhängenden Stegen (DE-PS 43 08 649).

Der Vorteil des rasterförmigen Auftrags zeigt sich darin, daß die Klebematerialien bei entsprechend porösem Trä-
germaterial luft- und wasserdampfdurchlässig sowie in der Regel leicht wieder ablösbar sind.

40 Ein Nachteil dieser Produkte besteht jedoch in der Tatsache, daß bei zu hoher Flächendeckung der an sich
undurchlässigen Klebeschicht die Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit sich entsprechend verringert, sowie der Kle-
bemassenverbrauch steigt und bei geringer Flächendeckung der Klebeschicht die Klebeeigenschaften leiden, d.h. das
Produkt löst sich, insbesondere bei schweren, textilen Trägermaterialien, zu leicht vom Untergrund.

Aufgabe der Erfindung war es deshalb, die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile zu vermeiden und wei-
45 terhin ein mindestens einseitig selbstklebendes Trägermaterial zur Verfügung zu stellen, das aufgrund seiner Ausrü-
stung, also der Eigenschaften der Klebmasse, der Auftragsform sowie der Materialeigenschaften des Trägermaterials,
zur funktionsgerechten Verwendung für diverse Fixierungen dient, insbesondere für medizinische Produkte.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein mindestens einseitig selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial, wobei die
Selbstklebmasse eine Haftschnelzklebmasse ist, die bei einer Frequenz von 0,1 rad/s eine Glasübergangstempera-
50 tur von weniger als -3 °C, bevorzugt von -6 °C bis -30 °C, ganz besonders bevorzugt -9 °C bis -25 °C, aufweist.

Bevorzugt basiert die Klebmasse auf Blockcopolymerbasis ist, insbesondere A-B- oder A-B-A-Blockcopolymere
oder deren Mischungen. Die harte Phase A ist vornehmlich Polystyrol oder dessen Derivate und die weiche Phase B
Ethylen, Propylen, Butylen, Butadien, Isopren oder deren Mischungen, hierbei besonders bevorzugt Ethylen und Buty-
len oder deren Mischungen.

55 Polystyrolblöcke können aber auch in der weichen Phase B enthalten sein, und zwar bis zu 20 Gew.-%. Der gesamte
Styrolanteil im Polymer liegt aber stets niedriger als 35 Gew.-%. Bevorzugt werden Styrolanteile zwischen 5 Gew.-%
und 30 Gew.-%, da ein niedrigerer Styrolanteil die Klebmasse anschmiegsamer macht.

Insbesondere die gezielte Abmischung von Di-Block- und Tri-Blockcopolymeren ist vorteilhaft, wobei ein Anteil an Di-

Blockcopolymeren von kleiner 80 Gew.-% bevorzugt wird.

In einer vorteilhaften Ausführung weist die Haftschnmelzklebmasse die nachfolgend angegebene Zusammensetzung auf:

- 5 - 10 Gew.-% bis 90 Gew.-% Blockcopolymere,
- 5 Gew.-% bis 80 Gew.-% Klebrigmacher wie Öle, Wachse, Harze und/oder deren Mischungen, bevorzugt Mischungen aus Harzen und Ölen,
- weniger als 60 % Weichmacher
- weniger als 15 Gew.-% Additive
- 10 - weniger als 5 Gew.-% Stabilisatoren.

Die als Klebrigmacher dienenden Öle, Wachse und Harze sind bevorzugt Kohlenwasserstofföle, -wachse und -harze, wobei sich die Öle, wie Paraffinkohlenwasserstofföle, oder die Wachse, wie Paraffinkohlenwasserstoffwachse, durch ihre Konsistenz günstig auf die Hautverklebung auswirken. Als Weichmacher finden langkettige Fettsäuren und/oder deren Ester Verwendung. Diese Zusätze dienen dabei der Einstellung der Klebeeigenschaften und der Sta-
 15 bilität.

Ein Füllen der Klebmasse mit mineralischen Füllstoffen ist möglich.

Die Haftschnmelzklebmasse weist einen Erweichungspunkt oberhalb von 70 °C, bevorzugt 95 °C bis 120 °C, auf.

Insbesondere an medizinische Produkte, beispielsweise eine orthopädische Binde, werden hohe Anforderungen
 20 bezüglich der Klebeeigenschaften gestellt. Für eine ideale Anwendung sollte die Selbstklebmasse eine hohe Anfaß-
 klebrigkeit besitzen. Die funktionsangepaßte Klebkraft auf der Haut und auf der Trägerrückseite sollte vorhanden sein. Weiterhin ist, damit es zu keinem Verrutschen der Lagen kommt, eine hohe Scherfestigkeit der Selbstklebmasse not-
 wendig.

Durch die erfindungswesentliche, gezielte Absenkung der Glasübergangstemperatur der Selbstklebmasse infolge der
 25 Auswahl der Klebrigmacher, der Weichmacher sowie der Polymermolekülgröße und der Molekularverteilung der Ein-
 satzkomponenten wird die notwendige funktionsgerechte Verklebung mit der Haut und der Trägerrückseite erreicht. Die
 hohe Scherfestigkeit der hier eingesetzten Selbstklebmasse wird durch die hohe Kohäsivität des Blockcopolymeren
 erreicht. Die gute Anfaßklebrigkeit ergibt sich durch die eingesetzte Palette an Klebrigmachern und Weichmachern.

Die Produkteigenschaften wie Anfaßklebrigkeit, Glasübergangstemperatur und Scherstabilität lassen sich mit Hilfe
 30 einer dynamisch-mechanischen Frequenzmessung gut quantifizieren. Hierbei wird ein schubspannungsgesteuertes
 Rheometer verwendet. Die Ergebnisse dieser Meßmethode geben Auskunft über die physikalischen Eigenschaften
 eines Stoffes durch die Berücksichtigung des viskoelastischen Anteils. Hierbei wird bei einer vorgegebenen Temperatur
 der Schmelzhaftkleber zwischen zwei planparallelen Platten mit variablen Frequenzen und geringer Verformung (linear
 viskoelastischer Bereich) in Schwingungen versetzt. Über eine Aufnahmesteuerung wird computerunterstützt der Quo-
 35 tient ($Q = \tan \delta$) zwischen dem Verlustmodul (G'' viskoser Anteil) und dem Speichermodul (G' elastischer Anteil)
 ermittelt. Für das subjektive Empfinden der Anfaßklebrigkeit (Tack) wird eine hohe Frequenz gewählt, sowie für die
 Scherfestigkeit eine niedrige Frequenz.

Eine hoher Zahlenwert bedeutet eine bessere Anfaßklebrigkeit und eine schlechtere Scherstabilität.

Der komplexe-dynamische Glasübergangspunkt ist der Übergangspunkt vom amorphen in den viskoelastischen
 40 Bereich. Er entspricht dem Maximum der Temperaturfunktion bei vorgegebener Frequenz.

$$Q = \tan \delta = G''/G'$$

45

Bezeichnung	T _G niedrige Frequenz	Scherstabilität niedrige Frequenz / RT	Anfaßklebrigkeit hohe Frequenz / RT
Schmelzhaftkleber A	-12 ± 2 °C	$\tan \delta = 0,08 \pm 0,03$	$\tan \delta = 0,84 \pm 0,03$
50 Schmelzhaftkleber B	-9 ± 2 °C	$\tan \delta = 0,22 \pm 0,03$	$\tan \delta = 1,00 \pm 0,03$

55

Bevorzugt werden erfindungsgemäß Haftschnmelzklebmassen, bei denen das Verhältnis des viskosen Anteils zum
 elastischen Anteil bei einer Frequenz von 100 rad/s bei 25 °C größer 0,7 ist, oder Haftschnmelzklebmassen, bei denen
 das Verhältnis des viskosen Anteils zum elastischen Anteil bei einer Frequenz von 0,1 rad /s bei 25 °C kleiner 0,4 ist,
 bevorzugt zwischen 0,35 und 0,02, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 0,1.

Vorteilhaft insbesondere für die Verwendung bei medizinischen Produkten ist weiterhin, wenn die Haftschnmelzkle-
 bmasse partiell auf dem Trägermaterial aufgetragen ist, beispielsweise durch Rasterdruck, Thermosiebdruck oder

Tiefdruck, denn im Vollstrich selbstklebend ausgerüstete Trägermaterialien rufen bei der Applikation mechanische Hautirritationen hervor.

Der partielle Auftrag ermöglicht durch geregelte Kanäle die Abführung des transepidermalen Wasserverlustes und verbessert das Ausdampfen der Haut beim Schwitzen insbesondere bei der Verwendung von luft- und wasserdampfdurchlässigen Trägermaterialien. Hierdurch werden Hautirritationen, die durch Stauungen der Körperflüssigkeiten hervorgerufen werden, vermieden. Die angelegten Abführungskanäle ermöglichen ein Ableiten auch unter Verwendung eines mehrlagigen Verbandes.

Bevorzugt wird der Auftrag in Form von polygeometrischen Kalotten und ganz besonders von solchen Kalotten, bei denen das Verhältnis Durchmesser zu Höhe kleiner 5:1 ist. Weiterhin ist auch der Aufdruck anderer Formen und Muster auf dem Trägermaterial möglich, so beispielsweise ein Druckbild in Form alphanumerischer Zeichenkombinationen oder Muster wie Gitter, Streifen und Zickzacklinien.

Ferner kann sie beispielsweise auch aufgesprüht sein, was ein mehr oder weniger unregelmäßiges Auftragsbild ergibt. Die Selbstklebemasse kann gleichmäßig auf dem Trägermaterial verteilt sein, sie kann aber auch funktionsgerecht für das Produkt über die Fläche unterschiedlich stark oder dicht aufgetragen sein.

Das Prinzip des Thermosiebdrucks besteht in der Verwendung einer rotierenden beheizten, nahtlosen, trommel-förmigen perforierten Rundscha-blone, die über eine Düse mit der Haftschnelzklebemasse beschickt wird. Eine speziell geformte Düsenlippe (Rund-oder Vierkantrakel) preßt die über einen Kanal eingespeiste Selbstklebemasse durch die Perforation der Schablonenwand auf die vorbeigeführte Trägerbahn. Diese wird mit einer Geschwindigkeit, die der Umgangsgeschwindigkeit der rotierenden Siebtrommel entspricht, mittels einer Gegendruckwalze gegen den Außenmantel der beheizten Siebtrommel geführt.

Die Ausbildung der kleinen Klebstoffkalotten geschieht dabei nach folgendem Mechanismus:

Der Düsenrakeldruck fördert die Selbstklebemasse durch die Siebperforation an das Trägermaterial. Die Größe der ausgebildeten Kalotten wird durch den Durchmesser des Siebloches vorgegeben. Entsprechend der Transportgeschwindigkeit der Trägerbahn (Rotationsgeschwindigkeit der Siebtrommel) wird das Sieb vom Träger abgehoben. Bedingt durch die hohe Adhäsion der Selbstklebemasse und die innere Kohäsion des Hotmelts wird von der auf dem Träger bereits haftenden Basis der Kalotten der in den Löchern begrenzte Vorrat an Haftschnelzklebemasse konturenscharf abgezogen bzw. durch den Rakeldruck auf den Träger gefördert.

Nach Beendigung dieses Transportes formt sich, abhängig von der Rheologie der Haftschnelzklebemasse, über der vorgegebenen Basisfläche die mehr oder weniger stark gekrümmte Oberfläche der Kalotte. Das Verhältnis Höhe zur Basis der Kalotte hängt vom Verhältnis Lochdurchmesser zur Wandstärke der Siebtrommel und den physikalischen Eigenschaften (Fließverhalten, Oberflächenspannung und Benetzungswinkel auf dem Trägermaterial) der Selbstklebemasse ab.

Bei der Siebschablone im Thermosiebdruck kann das Steg/Loch-Verhältnis kleiner 2:1 sein, bevorzugt kleiner oder gleich 1:1.

Der beschriebene Bildungsmechanismus der Kalotten erfordert bevorzugt saugfähige oder zumindest von Haftschnelzklebemasse benetzbare Trägermaterialien. Nichtbenetzende Trägeroberflächen müssen durch chemische oder physikalische Verfahren vorbehandelt werden. Dies kann durch zusätzliche Maßnahmen wie z.B. Coronaentladung oder Beschichtung mit die Benetzung verbessernden Stoffen geschehen.

Mit dem aufgezeigten Druckverfahren kann die Größe und Form der Kalotten definiert festgelegt werden. Die für die Anwendung relevanten Klebkraftwerte, die die Qualität der erzeugten Produkte bestimmen, liegen bei sachgerechter Beschichtung in sehr engen Toleranzen. Der Basisdurchmesser der Kalotten kann von 10 µm bis 5000 µm gewählt werden, die Höhe der Kalotten von 20 µm bis ca. 2000 µm, bevorzugt 50 µm bis 1000 µm, wobei der Bereich kleiner Durchmesser für glatte Träger, der mit größerem Durchmesser und größerer Kalottenhöhe für rauhe oder stark porige Trägermaterialien vorgesehen ist.

Die Positionierung der Kalotten auf dem Träger wird durch die in weiten Grenzen variierbare Geometrie des Auftragswerkes, z.B. Gravur- oder Siebgeometrie, definiert festgelegt. Mit Hilfe der aufgezeigten Parameter kann über einstellbare Größen das gewünschte Eigenschaftsprofil der Beschichtung, abgestimmt auf die verschiedenen Trägermaterialien und Anwendungen, sehr genau eingestellt werden.

Das Trägermaterial wird bevorzugt mit einer Geschwindigkeit von größer 2 m/min, bevorzugt 20 bis 100 m/min, beschichtet, wobei die Beschichtungstemperatur größer als die Erweichungstemperatur zu wählen ist.

Die Haftschnelzklebemasse kann mit einem Flächengewicht von größer 15 g/m², bevorzugt zwischen 70 g/m² und 300 g/m², ganz besonders bevorzugt zwischen 90 g/m² und 160 g/m², auf dem Trägermaterial aufgetragen sein.

Der prozentuale Anteil, der mit der Haftschnelzklebemasse beschichteten Fläche sollte mindestens 20 % betragen und kann bis zu ca. 95% reichen, für spezielle Produkte bevorzugt 40 % bis 60% sowie 70 % bis 95%. Dieses kann gegebenenfalls durch Mehrfachapplikation erreicht werden, wobei gegebenenfalls auch Klebmassen mit unterschiedlichen Eigenschaften eingesetzt werden können.

Das selbstklebend ausgerüstete Trägermaterial weist eine Klebkraft auf der Trägerrückseite von mindestens 1,5 N/cm auf, besonders eine Klebkraft zwischen 2,5 N/cm und 5 N/cm. Auf anderen Untergründen können höhere Kleb-

kräfte erreicht werden.

Die Kombination der Selbstklebmasse und der partiellen Beschichtung sichert auf der einen Seite eine sichere Verklebung insbesondere des medizinischen Produktes auf der Haut, auf der anderen Seite sind zumindest visuell erkennbare allergische oder mechanische Hautirritationen ausgeschlossen, auch bei einer Anwendung, die sich über mehrere Tage erstreckt.

Die Epilation entsprechender Körperregionen und der Massetransfer auf die Haut sind aufgrund der hohen Kohäsivität des Klebers vernachlässigbar, weil der Kleber nicht an Haut und Haar verankert, vielmehr ist die Verankerung der Klebmasse auf dem Trägermaterial mit bis zu 12 N/cm (Probenbreite) sehr gut, insbesondere für medizinische Anwendungen.

Durch die ausgeformten Sollbruchstellen in der Beschichtung werden Hautlagen beim Ablösen nicht mehr mit- oder gegeneinander verschoben. Das Nichtverschieben der Hautlagen und die geringere Epilation führen zu einem bisher nicht gekannten Grad der Schmerzfreiheit bei solchen stark klebenden Systemen. Weiter unterstützt die individuelle biomechanische Klebkraftsteuerung, welche eine nachweisliche Absenkung der Klebkraft dieser selbstklebend ausgerüsteten Trägermaterialien aufweist, die Ablösbarkeit. Der angelegte Verband zeigt gute propriozeptive Wirkungen.

Je nach Trägermaterial und dessen Temperaturempfindlichkeit kann die Selbstklebmasse direkt aufgetragen sein oder zuerst auf einen Hilfsträger aufgebracht und dann auf den endgültigen Träger transferiert werden. Auch ein nachträgliches Kalandern des beschichteten Produktes und/oder eine Vorbehandlung des Trägers, wie Coronabestrahlung, zur besseren Verankerung der Klebeschicht kann vorteilhaft sein.

Als Trägermaterialien eignen sich alle starren und elastischen Flächengebilde aus synthetischen und natürlichen Rohstoffen. Bevorzugt sind Trägermaterialien die nach Applikation der Klebmasse so eingesetzt werden können, daß sie Eigenschaften eines funktionsgerechten Verbandes erfüllen. Beispielhaft sind Textilien wie Gewebe, Gewirke, Gelege, Vliese, Lamine, Netze, Folien, Schäume und Papiere aufgeführt. Weiter können diese Materialien vor- bzw. nachbehandelt werden. Gängige Vorbehandlungen sind Corona und Hydrophobieren; geläufige Nachbehandlungen sind Kalandern, Tempern, Kaschieren, Stanzen und Eindecken.

Das beschichtete Trägermaterial kann eine Luftdurchlässigkeit von größer $1 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, bevorzugt größer $15 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, ganz besonders bevorzugt größer $70 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, aufweisen, des weiteren eine Wasserdampfdurchlässigkeit von größer $500 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$, bevorzugt größer $1000 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$, ganz besonders bevorzugt größer $2000 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$.

Das beschichtete Trägermaterial kann darüber hinaus auch im Lagenverbund noch eine Luftdurchlässigkeit von $1 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ und eine Wasserdampfdurchlässigkeit von $500 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ aufweisen.

Schließlich kann das selbstklebend ausgerüstete Trägermaterial nach der Applikation eingedeckt oder mit einer Wundauflage, Polsterung versehen werden.

Besonders vorteilhaft ist, daß das selbstklebend ausgerüstete Trägermaterial sterilisierbar, bevorzugt γ -(gamma) sterilisierbar, ist. So sind besonders geeignet für eine nachträgliche Sterilisation Haftschnitzklebmassen auf Blockcopolymerbasis, welche keine Doppelbindungen enthalten. Dieses gilt insbesondere für Styrol-Butylen-Ethylen-Styrol-Blockcopolymerisate oder Styrol-Butylen-Styrol-Blockcopolymerisate. Es treten hierbei keine für die Anwendung signifikanten Änderungen in den Klebeeigenschaften auf.

Die genannten Eigenschaften des mindestens einseitig selbstklebend ausgerüsteten Trägermaterials legen insbesondere die Verwendung für medizinische Produkte, insbesondere Pflaster, medizinische Fixierungen, Wundabdeckungen, orthopädische oder phlebologische Bandagen und Binden nahe.

Daneben bietet sich die Verwendung eines selbstklebend ausgerüsteten Trägermaterials auch an für technische, reversible Fixierungen, die ohne Beschädigung des Untergrunds (beispielsweise Papier, Kunststoffe, Glas, Textilien, Holz, Metalle oder Mineralien) zu lösen sind.

Im folgenden soll ein erfindungsgemäßes selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial mittels mehrerer Beispiele dargestellt werden, ohne die Erfindung unnötig einschränken zu wollen.

Beispiel 1:

Erfindungsgemäß wurde eine unelastische selbstklebende Binde hergestellt, die aufgrund ihrer nachfolgend beschriebenen Eigenschaften zur Anwendung als funktioneller Tapeverband dienen kann, wobei sich die Funktionelle Verbandtechnik an der Anatomie und der Biomechanik orientiert.

Die für diesen Verbandtyp verwendete Binde bestand aus einem unelastischen Baumwollgewebe mit einer Höchstzugkraft von größer 60 N/cm und einer Höchstzugkraft-Dehnung von kleiner 20 %.

Die Selbstklebmasse wurde im Thermosiebedruck auf den Träger appliziert, wobei es sich bei der Selbstklebmasse um einen Heißschmelzselbsthaftkleber handelte.

Diese Schmelzhaftklebmasse setzte sich wie folgt zusammen:

- ein A-B/A-B-A Blockcopolymer, welches aus harten und weichen Segmenten besteht, mit einem Verhältnis der A-

B-A zur A-B von 3:7 und einem Styrolgehalt im Polymer von 30 Mol.-%; der Anteil an der Klebmasse beträgt 64 Gew.-% (Kraton G)

- ein Paraffinkohlenwasserstoffwachs mit einem Anteil an der Klebmasse von 32 Gew.-%
- Kohlenwasserstoffharze mit einem Anteil von 3,5 Gew.-% (Super Resin HC 140)
- ein Alterungsschutzmittel mit einem Anteil von weniger als 0,5 Gew.-% (Irganox)

Die eingesetzten Komponenten wurden in einem Thermomischer bei 175 °C homogenisiert.

Der Erweichungspunkt dieser Klebmasse betrug ca. 95 °C (DIN 52011), und die Klebmasse zeigte eine Viskosität von 2400 mPas bei 150 °C (DIN 53018, Brookfield DV II, Sp. 21). Die Glasübergang betrug nach oben genannter Methode -10 °C.

Die direkte Beschichtung erfolgte mit 50 m/min bei einer Temperatur von 120 °C. Das Trägermaterial wurde mit 120 g/m² punktförmig beschichtet, wobei eine 25 Meshsieb-Schablone mit einer Siebstärke von 300 µm verwendet wurde.

Die nach diesem Verfahren hergestellte Binde zeigte ein reversibles Ablösen von der Haut sowie eine gute Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit. Aufgrund der hohen Scherstabilität des Schmelzhaftklebers wurde eine ausreichend Stabilisierung und eine gute propriozeptive Wirkung festgestellt. Es wurden keine Hautirritationen und eine vernachlässigbar geringe Epilation nach dem Abnehmen der Binde beobachtet.

Beispiel 2:

Durch die offenbarte Erfindung konnte die umweltgerechte Rückgewinnung des oft notwendigen Lösemittels, welche kostenintensive und einen hohen Maschinenaufwand zur Folge hat, eingespart werden.

So wurde eine Binde im Thermosiebdruck mit einem Masseauftrag von 160 g/m² Klebmasse auf Basis eines Blockcopolymeren beschichtet.

Bei dem Blockcopolymeren handelte es sich um ein Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Blockcopolymerisat, welches mit Paraffinkohlenwasserstoffwachs versetzt worden ist. Das Verhältnis war ein Teil Polymer auf ein Teil Paraffinkohlenwasserstoff. Zu dieser Mischung wurden 10 % Polystyrolharz (Amoco 18240) gegeben. Der Kleber enthielt ein Prozent Irganox, ein Alterungsschutzmittel (β -(3,5 Di-t.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure-n-octadecylester)), und weitere Kohlenwasserstoffharze und Fettsäureester, welche im Gesamtkleber nur zu geringen Mengen enthalten waren. Der Erweichungspunkt dieser Klebmasse betrug ca. 100 °C (DIN 52011) und die Glasübergangstemperatur, bestimmt nach oben genannter Methode, -6 °C.

Mit einer 14 Mesh Siebschablone mit einem Durchlaß von 51% konnte der hohe Masseauftrag erzielt werden. Durch die Verwendung der großen Beschichtungspunkte konnte eine gute Haftung auf dem Träger und ein sauberes Schneiden erzielt werden. Erfindungsgemäß war die Klebmasse hautverträglich und gut haut- und trägerrückseitenverklebend.

Die so hergestellte Binde war auch in einem mehrlagigen Verband luftdurchlässig (mehr als 15 cm³/(cm²·s) und wasserdampfdurchlässig (mehr als 1500 g/(m²·24h).

Die elastische adhäsive Binde wurde für Kompressions- Stütz und Entlastungsverbände eingesetzt, wobei die hohe Sofort-, Dauerklebkraft und Scherfestigkeit vorteilhaft waren. Die Modellierbarkeit und Anwenderempfindung waren durch die den partiellen Auftrag der Klebmasse verbessert worden.

Beispiele 3 bis 5:

In der folgenden Tabelle sind in übersichtlicher Weise weitere Beispiele unterschiedlicher, beschichteter Trägermaterialien angegeben, und zwar jeweils die Meßergebnisse, die mit den wie angegeben beschichteten Trägermaterialien erzielt worden sind.

Bezeichnung	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Trägermaterial	elastisches Baumwollgewebe	starres Baumwollgewebe	starres Zellwollgewebe
Siebschablone (Mesh und Siebdicke)	14 M / 450µm	14 M / 300 µm	25 M / 300 µm
Glasübergangstemp. in °C (Schmelzhaftselbstklebers)	-16 ± 2 °C	-16 ± 2 °C	-16 ± 2 °C
Anfaßklebrigkeit (Schmelzhaftselbstkleber)	tan δ = 0,93 ± 0,03	tan δ = 0,93 ± 0,03	tan δ = 0,93 ± 0,03
Scherstabilität (Schmelzhaftselbstkleber)	tan δ = 0,10 ± 0,03	tan δ = 0,10 ± 0,03	tan δ = 0,10 ± 0,03
Masseauftrag in g/m ²	140	125	82
Klebkraft auf Stahl in N/cm	8,5	10,3	6,5
Klebkraft auf der Trägerrückseite in N/cm	2,3	3,5	2,5
Luftdurchlässigkeit in cm ³ /(cm ² ·s)	96	67	103
Wasserdampfdurchlässigkeit in g/(m ² ·24 h)	2500	2100	2800
Umspulen auf Haut	nein	nein	nein
Hautunverträglichkeiten/Hautirritationen	keine	keine	keine

Patentansprüche

- Mindestens einseitig selbstklebend ausgerüstete Trägermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß die Selbstklebmasse eine Haftschnelzklebmasse ist, die bei einer Frequenz von 0,1 rad/s eine dynamisch-komplexe Glasübergangstemperatur von weniger als -3 °C, bevorzugt von -6 °C bis -30 °C, ganz besonders bevorzugt von -9 °C bis -25 °C, aufweist.
- Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Klebmasse auf Blockcopolymerbasis aufgebaut ist, insbesondere A-B- oder A-B-A-Blockcopolymere oder deren Mischungen, wobei Phase A vornehmlich Polystyrol oder dessen Derivate und Phase B Ethylen, Propylen, Butylen, Butadien, Isopren oder deren Mischungen, hierbei besonders bevorzugt Ethylen und Butylen oder deren Mischungen, sind.
- Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte Styrolanteil im Polymer niedriger als 35 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, ist.
- Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftschnelzklebmasse besteht aus
 - 10 Gew.-% bis 90 Gew.-% Blockcopolymere,
 - 5 Gew.-% bis 80 Gew.-% Klebrigmacher wie Öle, Wachse, Harze und/oder deren Mischungen, bevorzugt Mischungen aus Harzen und Ölen,
 - weniger als 60 Gew.-% Weichmacher
 - weniger als 15 Gew.-% Additive
 - weniger als 5 Gew.-% Stabilisatoren.
- Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Öle, Wachse und Harze Kohlenwasserstofföle, -wachse und -harte sind.

6. Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftschnelzklebemasse nichtklebende Substanzen, wie mineralische Füllstoffe, zugemischt sind.
7. Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Verlustmoduls (viskoser Anteil) zum Speichermodul (elastischer Anteil) der Haftschnelzklebemasse bei einer Frequenz von 100 rad/s bei 25 °C größer 0,7 ist.
8. Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Verlustmoduls (viskoser Anteil) zum Speichermodul (elastischer Anteil) der Haftschnelzklebemasse bei einer Frequenz von 0,1 rad/s bei 25 °C kleiner 0,40, bevorzugt zwischen 0,35 bis 0,02, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,30 und 0,10, ist.
9. Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Selbstklebemasse partiell aufgetragen ist.
10. Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftschnelzklebemasse durch Rasterdruck, Thermosiebedruck oder Tiefdruck aufgebracht ist.
11. Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Selbstklebemasse in Form von polygeometrischen Kalotten auf das Trägermaterial gebracht wird.
12. Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Selbstklebemasse mit einem Flächengewicht von größer 15 g/m², bevorzugt zwischen 70 g/m² und 300 g/m², ganz besonders bevorzugt zwischen 90 g/m² und 160 g/m², auf dem Trägermaterial beschichtet ist.
13. Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Selbstklebemasse mit einer Flächendeckung von 20 % bis 95 % aufgebracht ist.
14. Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das selbstklebend ausgerüstete Trägermaterial eine Klebkraft auf der Trägerrückseite von mindestens 1,5 N/cm, besonders eine Klebkraft zwischen 2,5 N/cm und 5 N/cm, aufweist.
15. Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das beschichtete Trägermaterial eine Luftdurchlässigkeit von größer 1 cm³/(cm²·s), bevorzugt größer 15 cm³/(cm²·s), ganz besonders bevorzugt größer 70 cm³/(cm²·s), aufweist.
16. Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das beschichtete Trägermaterial eine Wasserdampfdurchlässigkeit von größer 500 g/(m²·24h), bevorzugt größer 1000 g/(m²·24h), ganz besonders bevorzugt größer 2000 g/(m²·24h), aufweist.
17. Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial vorbehandelt ist.
18. Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das selbstklebend ausgerüstete Trägermaterial nach der Applikation eingedeckt oder mit einer Wundauflage, Polsterung versehen wird.
19. Selbstklebend ausgerüstetes Trägermaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das selbstklebend ausgerüstete Trägermaterial sterilisierbar, bevorzugt γ (gamma)-sterilisierbar, ist.
20. Verwendung eines selbstklebend ausgerüsteten Trägermaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 für medizinische Produkte, insbesondere Pflaster, medizinische Fixierungen, Wundabdeckungen, orthopädische oder phlebologische Bandagen und Binden.
21. Verwendung eines selbstklebend ausgerüsteten Trägermaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20 für technische, reversible Fixierungen, die ohne Beschädigung des Untergrunds zu lösen sind.



UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
Patent and Trademark Office
ASSISTANT SECRETARY AND COMMISSIONER
OF PATENTS AND TRADEMARKS
Washington, D.C. 20231

FILING RECEIPT

CORRECTED

Beiersdorf 451-WCB

APPLICATION NUMBER	FILING DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTORNEY DOCKET NO.	DRWGS	TOT CL	IND CL
08/905,905	08/04/97 ✓	1314	\$792.00	BEIERSDORF45	0	21	1

SPRUNG HORN KRAMER & WOODS
660 WHITE PLAINS RD
4TH FL
TARRYTOWN NY 10591-5144

Receipt is acknowledged of this nonprovisional Patent Application. It will be considered in its order and you will be notified as to the results of the examination. Be sure to provide the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF APPLICANT, and TITLE OF INVENTION when inquiring about this application. Fees transmitted by check or draft are subject to collection. Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. If an error is noted on this Filing Receipt, please write to the Application Processing Division's Customer Correction Branch within 10 days of receipt. Please provide a copy of the Filing Receipt with the changes noted thereon.

Applicant(s)

PETER HIMMELSBACH, ✓ BUXTEHUDE, ✓ FED REP GERMANY; ✓ PETER
JAUCHEN, ✓ HAMBURG, ✓ FED REP GERMANY; ✓ ANDREAS ALBROD, ✓
SEEVETAL, ✓ FED REP GERMANY; ✓ ARTHUR-HUGH ANDREWS, ✓
KOLLN-REISIEK, ✓ FED REP GERMANY; ✓ KLAUS KEITE-TELGENBUSCHER, ✓
HAMBURG, ✓ FED REP GERMANY; ✓ REINER LEUTZ, ✓ REINBEK, ✓
FED REP GERMANY; ✓ CHRISTIAN SCHARNHORST, ✓ HETLINGEN, ✓
FED REP GERMANY; ✓ THORSTEN STRADT, ✓ HAMBURG, ✓
FED REP GERMANY; ✓ ANDREAS B. KUMMER, ✓ HAMBURG, ✓
FED REP GERMANY; ✓ SEBASTIAN TROTTER, ✓ BUCHHOLZ, ✓
FED REP GERMANY. ✓

FOREIGN APPLICATIONS- FED REP GERMANY 196 31 422.4 08/06/96 ✓

TITLE

SELF-ADHESIVELY TREATED BACKING MATERIALS ✓

PRELIMINARY CLASS: 428

= DE 19631422 = EP 0826380

Beiersdorf AG
Hamburg

Description

Self-adhesively treated backing materials

5 The invention relates to backing materials which have been treated to render them self-adhesive on at least one side, having been coated in whole or in part with a pressure-sensitive hotmelt adhesive composition, and to their use.

10 Strongly adhering orthopaedic bandages and other medical products are commonly coated over the whole of their area with a zinc-rubber adhesive composition. The sticking of such products to the skin entails, following their removal, marked skin irritation and mechanical
15 stressing of the skin. Without recourse to auxiliary means, the bond cannot be detached without pain. In some cases there are allergic reactions. Furthermore, the adhesive compositions used often lead to a transfer of composition onto the skin.

20 The use of skin-friendly adhesive compositions such as acrylate adhesive compositions is out of the question because of their low shear stability and finger tack. Improvement through aftertreatment, especially crosslinking, is possible, although the result remains
25 unsatisfactory as a whole. In addition, the bond strength to the backing of such systems, in the case of multi-ply dressings applied in circular form, is inadequate for a stable functional bandage. The proprioceptive effect is less than that of systems with a zinc-rubber adhesive
30 composition.

 Other known adhesive systems based on conventional block copolymers are not skin-friendly, owing to the addition of excessive stabilizer, or because of the high cohesiveness have been found suitable to date only
35 for industrial applications; or alternatively, they cannot be formulated for strong adhesion and sticking to

the skin.

In the case of partial coating, the limited possibility for application of composition results in an inadequate bond strength, especially in the case of heavy backing materials.

The abovementioned adhesive compositions are pressure-sensitive self-adhesive compositions, where the compositions may be present in a carrier matrix for processing. The term carrier matrix is understood to refer to common organic or inorganic solvents or dispersion media.

Systems without a carrier matrix are referred to as 100% systems and are likewise not unknown. They are processed in the elastic or thermoplastic state. A common mode of processing is that of the melt. Pressure-sensitive hotmelt adhesive compositions of this kind have also been described in the prior art. They are based on natural or synthetic rubbers and/or other synthetic polymers.

Because of their high level of hardness, sticking to the skin is a problem for such 100% systems.

An advantage of the 100% systems is that they avoid an operation of removing the carrier matrix, i.e. the auxiliary media, thereby raising the productivity of processing and at the same time reducing the expenditure on machinery and the energy costs. In addition, this reduces the occurrence of residues of the carrier matrix, which, in turn, favours a reduction in the allergenic potential.

It is also known to apply such self-adhesive compositions not only over the entire area but also in the form of a pattern of dots, for example by screen printing (DE-C 42 37 252), in which case the dots of adhesive can also differ in their size and/or distribution (EP-B 353 972), or by intaglio printing, in lines which interconnect in the longitudinal and transverse direction (DE-C 43 08 649).

The advantage of the patterned application is that the adhesive materials, given an appropriately

porous backing material, are permeable to air and water and, in general, are readily redetachable.

5 A disadvantage of these products, however, is that if the area covered by the adhesive film, which per se is impermeable, is too large there is a corresponding reduction in the permeability to air and water vapour, and the consumption of adhesive composition rises, and also, if the area covered by the adhesive film is small, the adhesion properties suffer, i.e. the product is
10 detached too readily from the substrate, especially in the case of heavy, textile backing materials.

#1 The object of the invention, therefore, was to avoid the disadvantages known from the prior art and also
15 to provide a backing material which is self-adhesive on at least one side and which owing to its treatment, i.e. to the properties of the adhesive composition, the form of application and the inherent properties of the backing material, can be used functionally for various fixing tasks, especially for medical products.

20 This object is achieved by a backing material which has been given a self-adhesive treatment on at least one side, the self-adhesive composition being a pressure-sensitive hotmelt adhesive composition which at a frequency of 0.1 rad/s has a glass transition temper-
25 ature of less than -3 °C, preferably from -6 °C to -30 °C and, with particular preference from -9 °C to -25 °C.

The adhesive composition is preferably based on block copolymers, especially A-B or A-B-A block copolymers or mixtures thereof. The hard phase A is above
30 all polystyrene or its derivatives and the soft phase B is ethylene, propylene, butylene, butadiene, isoprene or mixtures thereof, in which case particular preference is given to ethylene and butylene or mixtures thereof. However, polystyrene blocks may also be present in the
35 soft phase B in an amount of up to 20% by weight. The overall proportion of styrene in the polymer, however, is always less than 35% by weight. Preference is given to styrene contents of between 5% by weight and 30% by weight, since a lower styrene content makes the adhesive

composition smoother.

The controlled blending of diblock and triblock copolymers is particularly advantageous, preference being given to a proportion of diblock copolymers of less than
5 80% by weight.

In one advantageous embodiment the pressure-sensitive hotmelt adhesive composition has the following composition:

- 10 - from 10% by weight to 90% by weight of block copolymers,
- from 5% by weight to 80% by weight of tackifiers such as oils, waxes, resins and/or mixtures thereof, preferably mixtures of resins and oils,
- less than 60% by weight of plasticizers,
- 15 - less than 15% by weight of additives, and
- less than 5% by weight of stabilizers.

The oils, waxes and resins used as tackifiers are preferably hydrocarbon oils, waxes and resins, the consistency of the oils - such as paraffinic hydrocarbon
20 oils - or of the waxes - such as paraffinic hydrocarbon waxes - accounting for their favourable effect on bonding to the skin. Plasticizers used are long-chain fatty acids and/or their esters. These additions serve to establish the adhesion properties and the stability.

25 Filling the adhesive composition with mineral fillers is possible.

The pressure-sensitive hotmelt adhesive composition has a softening point of more than 70 °C, preferably from 95 °C to 120 °C.

30 Stringent requirements in terms of the adhesion properties are placed in particular on medical products, for example an orthopaedic dressing. For ideal use the self-adhesive composition should possess a high tack. There should be functionally appropriate bond strength to
35 the skin and to the reverse of the backing. So that there is no slipping of the plies, the self-adhesive composition is also required to have a high shear strength. By the controlled reduction in the glass transition temperature of the self-adhesive composition, which is

essential to the invention and occurs as a result of the selection of the tackifiers, the plasticizers, the polymer molecule size and the molecular distribution of the starting components, the required, functionally appropriate bonding to the skin and to the reverse of the backing is achieved. The high shear strength of the self-adhesive composition which is employed here is obtained by virtue of the high cohesiveness of the block copolymer. The good tack is a result of the range of tackifiers and plasticizers employed.

Product properties such as tack, glass transition temperature and shear stability can be quantified readily using a dynamo-mechanical frequency measurement. In this case, use is made of a rheometer controlled by shearing stress.

#15
15 The results of this measurement method give information on the physical properties of a substance by taking into account the viscoelastic component. In this instance, at a preset constant temperature, the hotmelt pressure-sensitive adhesive is set in oscillation between two plane-parallel plates with variable frequencies and low deformation (linear viscoelastic region). Via a pickup control unit, with computer assistance, the quotient ($Q = \tan \delta$) between the loss modulus (G'' , viscous component) and the storage modulus (G' , elastic component) is determined. A high frequency is chosen for the subjective sensing of the tack, and a low frequency for the shear strength.

A high numerical value denotes better tack and poorer shear stability.

30 The complex-dynamic glass transition point is the point of transition from the amorphous to the viscoelastic region. It corresponds to the maximum of the temperature function at a given frequency.

35

15
$$Q = \tan \delta = G'' / G'$$

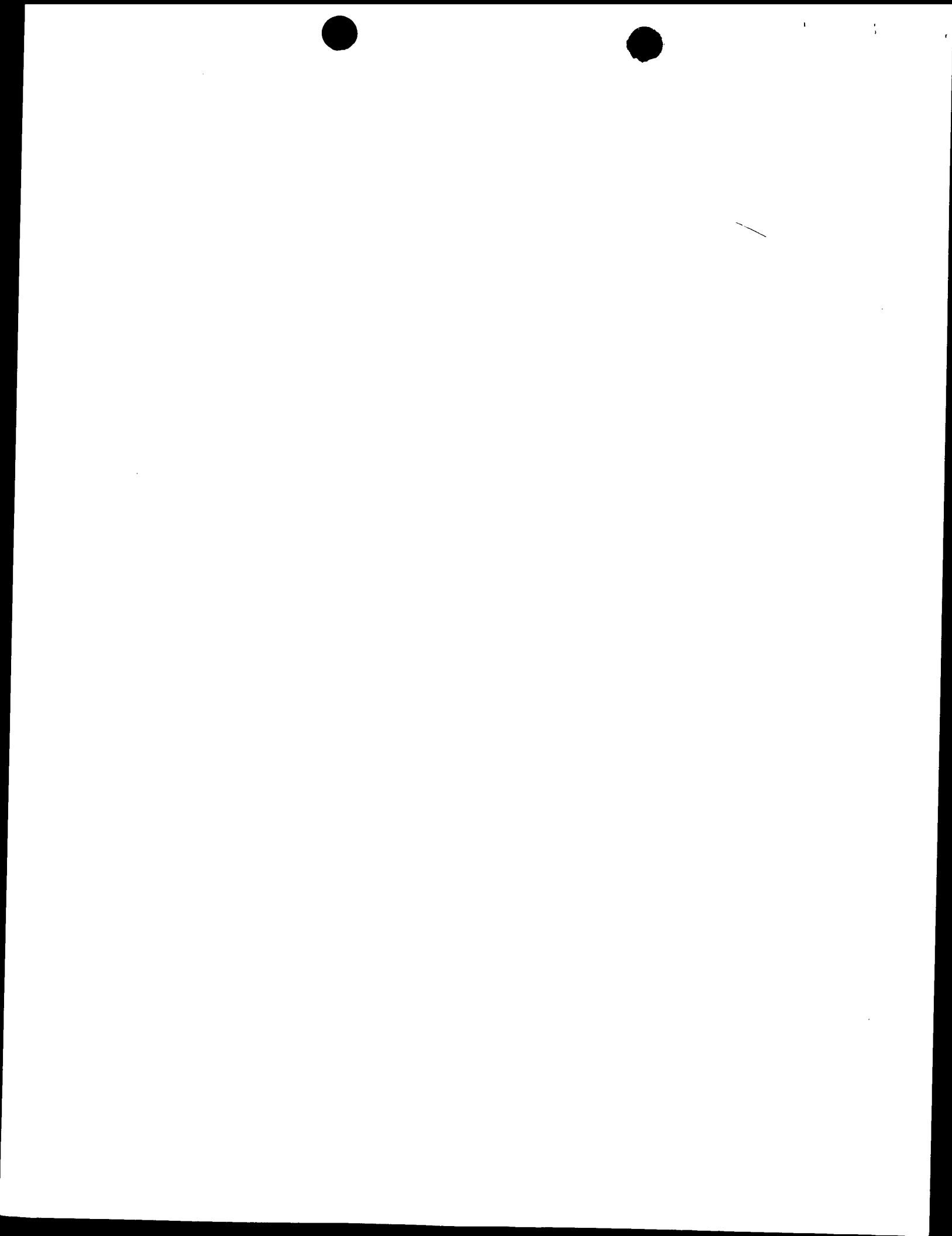
Designation	T _G low frequency	Shear stability low frequency/RT	Tack high frequency/RT
Hotmelt PSA A	-12 ± 2°C	tan δ = 0.08 ± 0-.03	tan δ = 0.84 ± 0.03
Hotmelt PSA B	-9 ± 2°C	tan δ = 0.22 ± 0.03	tan δ = 1.00 ± 0.03

5 Preference is given in accordance with the invention to
 #16 pressure-sensitive hotmelt adhesive compositions for
 which the ratio of the viscous component to the elastic
 component at a frequency of 100 rad/s at 25 °C is greater
 than 0.7, or to pressure-sensitive hotmelt adhesive
 10 compositions where the ratio of the viscous component to
 the elastic component at a frequency of 0.1 rad/s at
 25 °C is less than 0.4, preferably between 0.35 and 0.02
 and, with particular preference, between 0.3 and 0.1.

#14 It is also advantageous, especially with use for
 medical products, if the pressure-sensitive hotmelt
 15 adhesive composition is applied partially to the backing
 material, for example by halftone printing, thermal
 #5 screen printing or intaglio printing, because backing
 materials which have been self-adhesively treated in a
 continuous applied line induce, on application,
 20 mechanical irritations of the skin.

The partial application makes it possible,
 through controlled channels, to dissipate the trans-
 epidermal water loss and improves the removal of sweat
 from the skin in vapour form, especially when the backing
 25 materials used are permeable to air and water vapour. By
 this means the skin irritations induced by accumulations
 of body fluids are avoided. The dissipation channels set
 up enable fluids to be conducted away even when a multi-
 ply dressing is used.

30 Preference is given to application in the form of
 polygeometric domes, especially those where the ratio of
 #12 diameter to height is less than 5:1. Printed application
 of other forms and patterns on the backing material is
 also possible, for example a printed pattern in the form



of alphanumeric character combinations or patterns such as matrices, stripes and zigzag lines.

In addition, they can also be sprayed on, for example, producing a more or less irregularly applied pattern.

- 5 The self-adhesive composition can be distributed uniformly over the backing material; alternatively, it can also be applied with varying thickness or density ~~as~~ appropriate for the function of the product.

The principle of thermal screen printing consists in the use of a rotating, heated, seamless, drum-shaped perforated, cylindrical screen which is fed via a nozzle with the pressure-sensitive hotmelt adhesive composition. A specially shaped nozzle lip (circular or square doctor blade) presses the self-adhesive composition, which is fed in via a channel, through the perforation of the screen wall and onto the backing web that is conveyed past it. This backing web is guided by means of a counterpressure roller against the external jacket of the heated screen drum at a rate which corresponds to the peripheral speed of the rotating screen drum.

In this context, the formation of the small domes of adhesive takes place by the following mechanism:

The pressure of the nozzle doctor blade conveys the self-adhesive composition through the screen perforation onto the backing material. The size of the domes formed is determined by the diameter of the screen perforation. The screen is lifted from the backing in accordance with the rate of transportation of the backing web (rotary speed of the screen drum). As a consequence of the high adhesion of the self-adhesive composition and the internal cohesion of the hotmelt, the limited supply of pressure-sensitive hotmelt adhesive composition in the perforations is drawn in sharp definition from the base of the domes that is already adhering to the backing and is conveyed by the blade pressure onto the backing. After the end of this transportation, the more or less highly curved surface of the dome forms over the predefined base area in dependence on the rheology of the pressure-sensitive hotmelt adhesive composition. The

ratio of height to base of the dome depends on the ratio of the perforation diameter to the wall thickness of the screen drum and on the physical properties (flow behaviour, surface tension and contact angle on the backing material) of the self-adhesive composition.

In the case of the screen in thermal screen printing, the web-to-hole ratio can be less than 2:1, preferably less than or equal to 1:1.

The above described mechanism of formation of the domes preferably requires backing materials that are absorbent or at least wettable by pressure-sensitive hotmelt adhesive composition. Non-wetting backing surfaces must be pretreated by chemical or physical methods. This can be effected by additional measures such as corona discharge, for example, or by coating with substances which improve wetting.

Using the printing technique indicated it is possible to lay down the size and shape of the domes in a defined manner. The bond strength values which are relevant for use and which determine the quality of the products formed are within very narrow tolerances in the case of proper coatings. The base diameter of the domes can be chosen from 10 μm to 5000 μm , the height of the domes from 20 μm to about 2000 μm , preferably from 50 μm to 1000 μm , the low-diameter range being intended for smooth backings and the range of greater diameter and greater dome height being intended for rough or highly porous backing materials.

The positioning of the domes on the backing is laid down in a defined manner by the geometry of the applicator unit, for example the gravure or screen geometry, which can be varied within wide limits. With the aid of the parameters indicated it is possible, by way of adjustable variables, to establish with very great precision the desired profile of properties of the coating, harmonized with various backing materials and uses.

The backing material is preferably coated at a rate of more than 2 m/min, more preferably from 20 to 100 m/min, the chosen coating temperature being greater

than the softening temperature.

5 The pressure-sensitive hotmelt adhesive composition can be applied to the backing material with a weight per unit area of more than 15 g/m^2 , preferably between 70 g/m^2 and 300 g/m^2 and, with very particular preference between 90 g/m^2 and 160 g/m^2 .

10 The percentage area that is coated with the hotmelt pressure-sensitive adhesive composition should be at least 20% and can range up to about 95%, for a specific product preferably from 40% to 60% and from 70% to 95%. This can be achieved, if desired, by means of multiple application, with the possible use if desired of adhesive compositions having different properties.

15 The self-adhesively treated backing material exhibits a bond strength to the reverse of the backing of at least 1.5 N/cm , in particular a bond strength of between 2.5 N/cm and 5 N/cm . Higher bond strengths may be achieved on other substrates.

20 The combination of the self-adhesive composition and the partial coating on the one hand ensures a reliable bond, in particular of the medical product to the skin; on the other hand, allergic or mechanical skin irritations, at least those which are visually perceptible, are ruled out, even in the case of use extending over a number of days.

25 The epilation of corresponding body regions and the transfer of composition to the skin are negligible owing to the high cohesiveness of the adhesive, since the adhesive is not anchored to skin and hair; rather the anchorage of the adhesive composition to the backing material, at up to 12 N/cm (sample width), is very good, especially for medical applications.

30 Because of the intended breakage points that have been formed in the coating, layers of skin are no longer displaced with one another or against one another in the course of detachment. The non-displacement of the layers of skin and the relatively low level of epilation lead to an unprecedented degree of painlessness in such systems with strong adhesion. In addition, the individual bio-

mechanical control of bond strength, which exhibits a demonstrable reduction in the bond strength of the self-adhesively treated backing materials, assists the re-detachability. The applied dressing shows good proprioceptive effects.

Depending on the backing material and its temperature-sensitivity, the self-adhesive composition can be applied directly or can be applied first to an auxiliary support and then to the ultimate backing. In addition, subsequent calendering of the coated product and/or pretreatment of the backing, such as corona irradiation, for better anchorage of the adhesive layer, can be advantageous.

Suitable backing materials are all rigid and elastic sheet-like structures of synthetic and natural raw materials. Preference is given to backing materials which, following the application of the adhesive composition, can be employed in such a way that they fulfil the characteristics of a functional bandage. Examples are textiles such as wovens, knits, lays, nonwovens, laminates, nets, films, foams and papers. In addition, these materials can be pretreated or aftertreated. Common pretreatments are corona and hydrophobicization; customary aftertreatments are calendering, thermal conditioning, laminating, punching and covering.

The coated backing material can have an air permeability of greater than $1 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, preferably greater than $15 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ and, with particular preference, greater than $70 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, and a water vapour permeability of greater than $500 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$, preferably greater than $1000 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ and, with particular preference, greater than $2000 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$.

Furthermore, the coated backing material even in an assembly of plies can still have an air permeability of $1 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ and a water vapour permeability of $500 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$.

Finally, the self-adhesively treated backing material can be covered after application or provided with a wound pad or with padding.

It is particularly advantageous that the self-adhesively treated backing material can be sterilized, preferably with γ (gamma) radiations. Consequently, particular suitability for subsequent sterilization is
5 possessed by block copolymer-based pressure-sensitive hotmelt adhesive compositions which contain no double bonds. This applies in particular to styrene-butylene-ethylene-styrene block copolymers or styrene-butylene-styrene block copolymers. In the course of such treatment
10 the adhesive properties are not subject to any changes significant for their use.

~~19~~ The above mentioned properties of the backing material that has been self-adhesively treated on at least one side suggests in particular its use for medical
15 products, especially plasters, medical fixings, wound covers, and also orthopaedic or phlebological bandages and dressings.

In addition, the use of a self-adhesively treated backing material is also suitable for reversible technical
20 fixings which can be detached without damage to the substrate (for example paper, plastics, glass, textiles, wood, metals or minerals).

~~21~~ The intention below is to illustrate a self-adhesively treated backing material according to the
25 invention by means of a number of examples, without wishing unnecessarily to restrict the invention.

Example 1:

In accordance with the invention a nonelastic self-adhesive dressing was prepared which on the basis of
30 its properties, described below, can be used as a functional tape bandage, the functional bandaging technique being guided by the anatomy and by the biomechanics. The dressing used for this type of bandage consisted of a nonelastic cotton woven fabric with a breaking strength
35 of more than 60 N/cm and a breaking extension of less than 20%.

The self-adhesive composition was applied to the



backing by thermal screen printing, and was a hotmelt self-adhesive mass. This pressure-sensitive hotmelt adhesive composition had the following composition:

- 5 - an A-B/A-B-A block copolymer consisting of hard and soft segments, with a ratio of A-B-A to A-B of 3:7 and a styrene content in the polymer of 30 mol-%; the proportion of the adhesive composition is 64% by weight (Kraton G)
- 10 - a paraffinic hydrocarbon wax with a proportion in the adhesive composition of 32% by weight
- hydrocarbon resins with a proportion of 3.5% by weight (Super Resin HC 140)
- An antioxidant with a proportion of less than 0.5% by weight (Irganox).

15 The components employed were homogenized at 175 °C in a thermal mixer.

The softening point of this adhesive composition was about 95 °C (DIN 52011), and the adhesive composition had a viscosity of 2400 mPas at 150 °C (DIN 53018, Brookfield DV II, spindle 21). By the abovementioned method the glass transition was -10 °C.

20 Direct coating took place at a rate of 50 m/min and at a temperature of 120 °C. The backing material was coated in dot formation with 120 g/m², using a 25 mesh screen with a thickness of 300 µm.

25 The dressing produced by this process exhibited reversible detachment from the skin and good permeability to air and water vapour. Because of the high shear stability of the hotmelt pressure-sensitive adhesive, sufficient stabilization and a good proprioceptive effect were found. No skin irritations and a negligible degree of epilation were observed when the dressing had been removed.

Example 2:

35 By virtue of the disclosed invention it was possible to avoid the need to recover the solvent, which



is often necessary, in an environmentally compatible manner, such recovery being cost-intensive and leading to high expenditure on machinery.

5 So, a dressing was coated by thermal screen printing with 160 g/m² of an adhesive composition based on a block copolymer.

10 The block copolymer was a styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer to which paraffinic hydrocarbon wax had been added. The ratio was one part of polymer to one part of paraffinic hydrocarbon. To this mixture there was added 10% of polystyrene resin (Amoco 18240). The adhesive contained one per cent of Irganox, an antioxidant (n-octadecyl β -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-proprionate), and other hydrocarbon resins and fatty acid

15 esters, which were present only in small amounts in the overall adhesive. The softening point of this adhesive composition was about 100 °C (DIN 52011) and the glass transition temperature, determined by the abovementioned method, was -6 °C.

20 The high amount of composition applied was applied using a 14 mesh screen with an open area of 51%. The use of the large coating dots made it possible to obtain good adhesion to the backing and clean cutting. In accordance with the invention, the adhesive composition

25 was skin-compatible and showed good adhesion to the skin and to the reverse of the backing.

The dressing produced in this way, even in a multi-ply bandage, was permeable to air (more than 15 cm³/(cm²*s) and permeable to water vapour (more than

30 1500 g/(m²*24h)).

The elastic adhesive dressing was used for compression, support and relief bandages, where the high initial and long-term bond strength and the shear force were advantageous. The shapeability and impression obtained by the

35 user were improved as a result of the partial application of the adhesive composition.

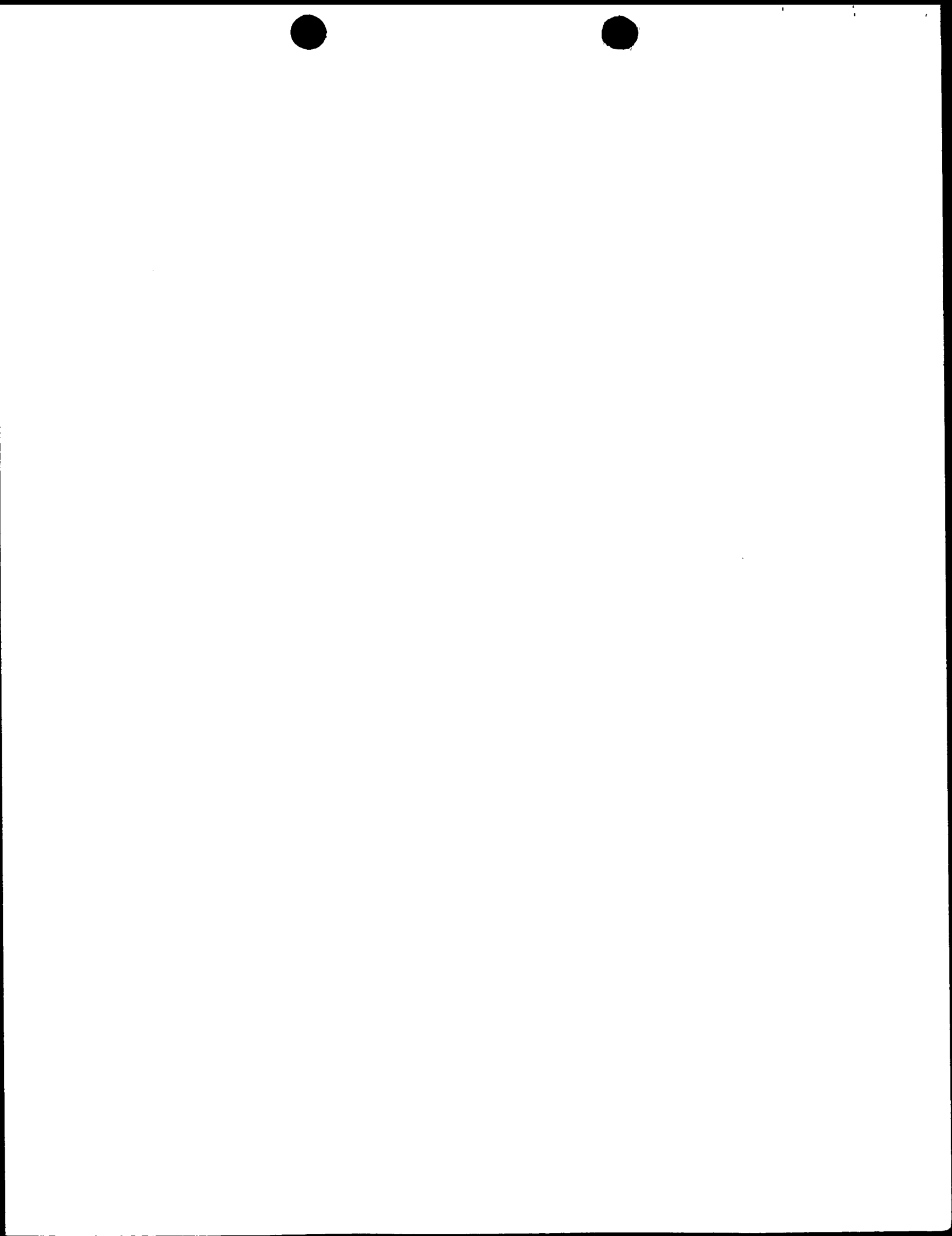


Examples 3-5:

The table below indicates clearly further examples of different, coated backing materials and the results obtained with the backing materials coated as indicated.

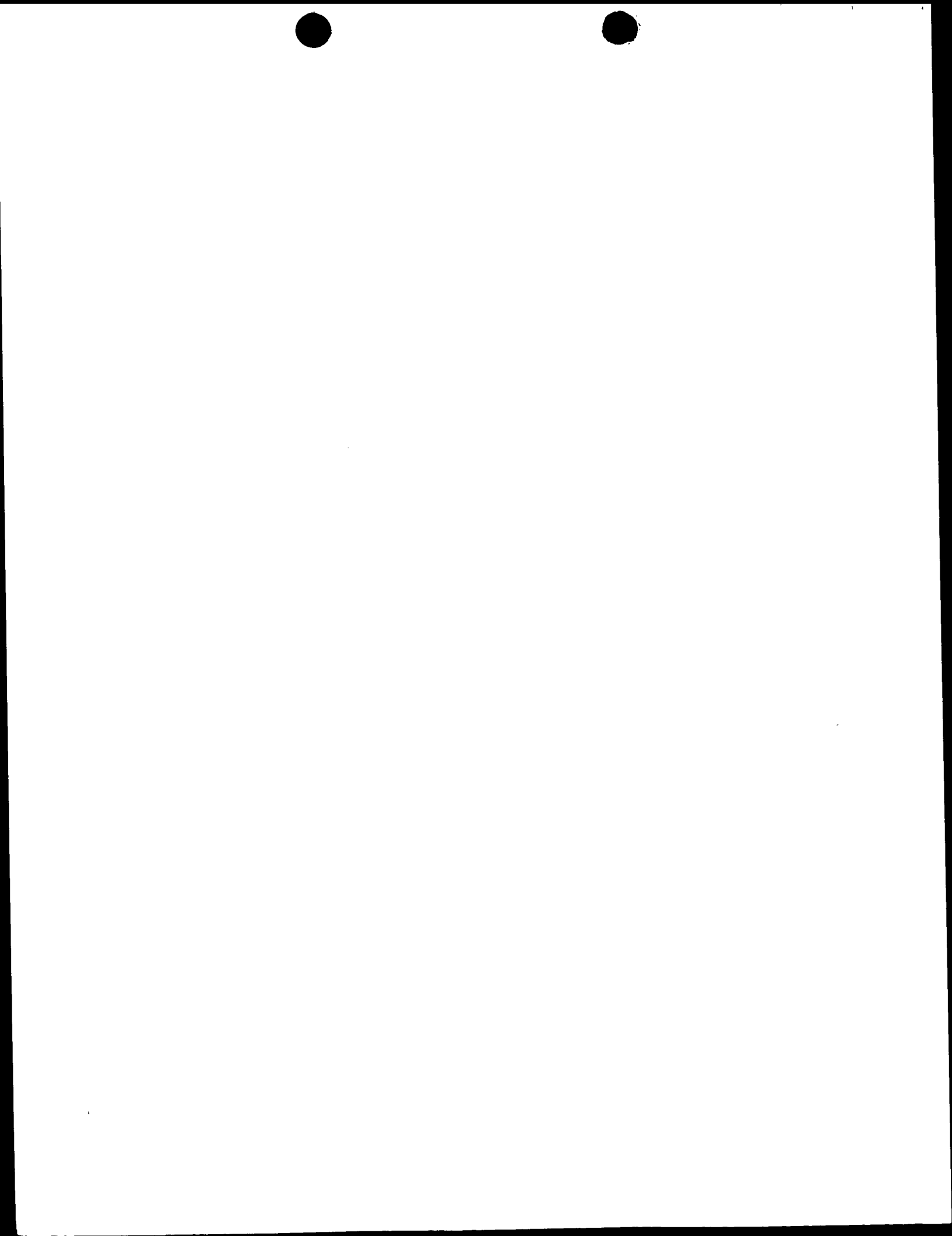


Designation	Example 3	Example 4	Example 5
Backing material	elastic cotton woven fabric	rigid cotton woven fabric	rigid rayon woven fabric
screen (mesh and thickness)	14 M/450 μ m	14 M/300 μ m	25 M/300 μ m
glass transition temp. in °C (hotmelt self-adhesive PSA)	-16 \pm 2°C	-16 \pm 2°C	-16 \pm 2°C
Tack (hotmelt self-adhesive PSA)	$\tan \delta = 0.93 \pm 0.03$	$\tan \delta = 0.93 \pm 0.03$	$\tan \delta = 0.93 \pm 0.03$
Shear stability (hotmelt self-adhesive PSA)	$\tan \delta = 0.10 \pm 0.03$	$\tan \delta = 0.10 \pm 0.03$	$\tan \delta = 0.10 \pm 0.03$
Composition applied in g/m ²	140	125	82
Bond strength to steel in N/cm	8.5	10.3	6.5
Bond strength to the reverse of the backing in N/cm	2.3	3.5	2.5
Air permeability in cm ³ /(cm ² *s)	96	67	103
Water permeability in g(m ² *24h)	2500	2100	2800
Transfer to skin	no	no	no
Instances of skin incompatibility/irritation	none	none	none



Patent Claims

1. Backing materials which have been given a self-adhesive treatment on at least one side, characterized in that the self-adhesive composition is a pressure-sensitive hotmelt adhesive composition which at a frequency of 0.1 rad/s has a dynamic-complex glass transition temperature of less than -3°C , preferably from -6°C to -30°C and, with particular preference, from -9°C to -25°C .
2. Self-adhesively treated backing material according to Claim 1, characterized in that the adhesive composition is formulated on the basis of block copolymers, especially A-B or A-B-A block copolymers or mixtures thereof, in which phase A is above all polystyrene or its derivatives and phase B is ethylene, propylene, butylene, butadiene, isoprene or mixtures thereof, with particular preference being given to ethylene and butylene or mixtures thereof.
3. Self-adhesively treated backing material according to Claim 1 or 2, characterized in that the overall proportion of styrene in the polymer is less than 35% by weight, preferably from 5% by weight to 30% by weight.
4. Self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 3, characterized in that the pressure-sensitive hotmelt adhesive composition consists of
 - from 10% by weight to 90% by weight of block copolymers,
 - from 5% by weight to 80% by weight of tackifiers such as oils, waxes, resins and/or mixtures thereof, preferably mixtures of resins and oils,
 - less than 60% by weight of plasticizers,
 - less than 15% by weight of additives, and
 - less than 5% by weight of stabilizers.



5. Self-adhesively treated backing material according to Claim 4, characterized in that the oils, waxes and resins employed are hydrocarbon oils, waxes and resins.

6. Self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 5, characterized in that nonadhesive substances, such as mineral fillers, are admixed to the pressure-sensitive hotmelt adhesive composition.

7. Self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 6, characterized in that the ratio of the loss modulus (viscous component) to the storage modulus (elastic component) of the pressure-sensitive hotmelt adhesive composition at a frequency of 100 rad/s at 25 °C is greater than 0.7.

8. Self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the ratio of the loss modulus (viscous component) to the storage modulus (elastic component) of the pressure-sensitive hotmelt adhesive composition at a frequency of 0.1 rad/s at 25 °C is less than 0.40, preferably between 0.35 and 0.02 and, with particular preference, between 0.30 and 0.10.

9. Self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 8, characterized in that the self-adhesive composition is applied partially.

10. Self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 9, characterized in that the pressure-sensitive hotmelt adhesive composition is applied by halftone printing, thermal screen printing or intaglio printing.

11. Self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 10, characterized in that the self-adhesive composition is applied in the form of polygeometric domes to the backing material.

12. Self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 11, characterized in that the self-adhesive composition is coated on the backing material with a weight per unit area of more than 15 g/m², preferably between 70 g/m² and 300 g/m² and, with



particular preference, between 90 g/m^2 and 160 g/m^2 .

13. Self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 12, characterized in that the self-adhesive composition is applied with an areal coverage of from 20% to 95%.

14. Self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 13, characterized in that the self-adhesively treated backing material has a bond strength to the reverse of the backing of at least 1.5 N/cm , in particular a bond strength of between 2.5 N/cm and 5 N/cm .

15. Self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 14, characterized in that the coated backing material has an air permeability of greater than $1 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, preferably greater than $15 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ and, with very particular preference, greater than $70 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$.

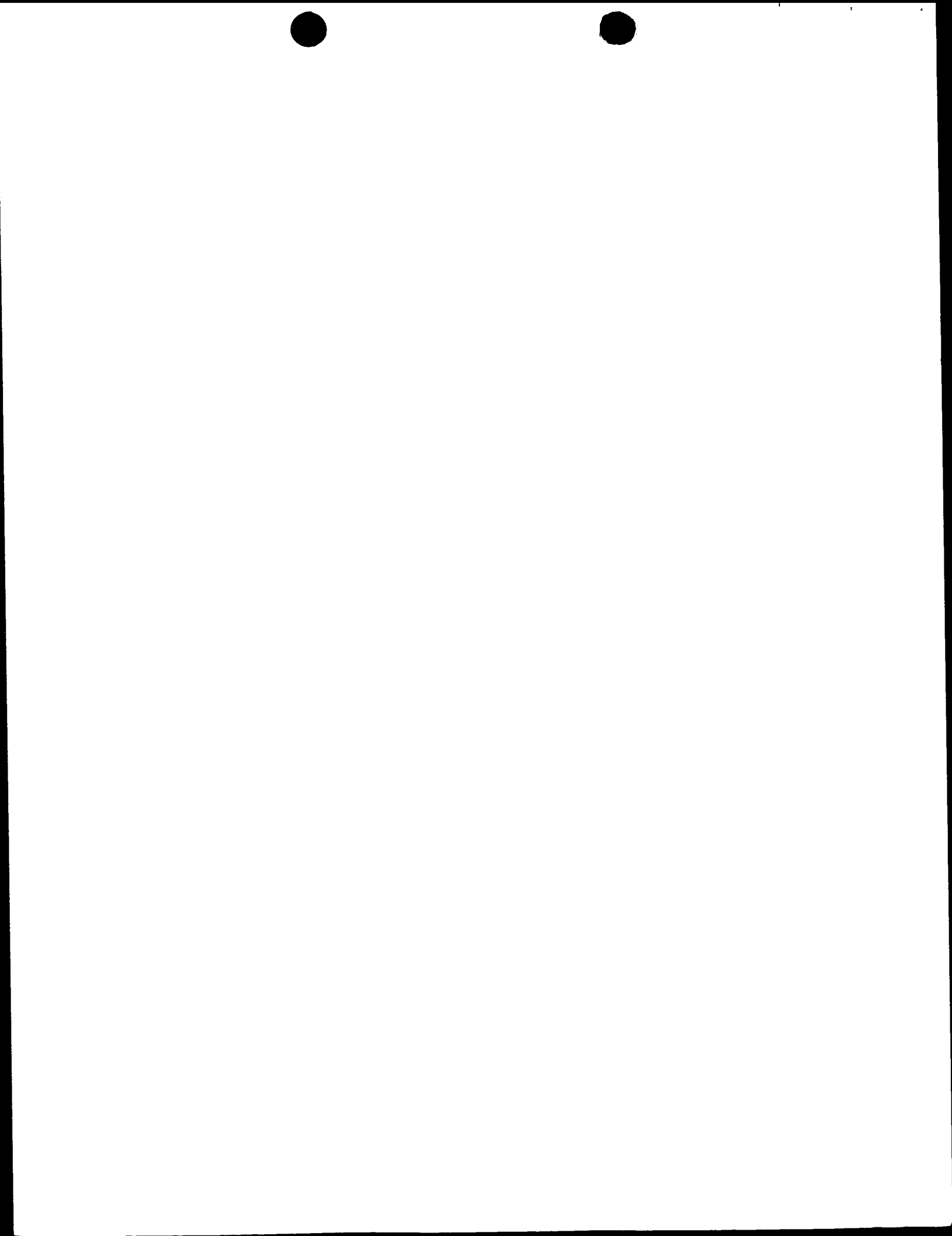
16. Self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 15, characterized in that the coated backing material has a water vapour permeability of greater than $500 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$, preferably greater than $1000 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ and, with particular preference, greater than $2000 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$.

17. Self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 16, characterized in that the backing material is pretreated.

18. Self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 17, characterized in that the self-adhesively treated backing material, following application, is covered or is provided with a wound pad or with padding.

19. Self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 18, characterized in that the self-adhesively treated backing material can be sterilized, preferably by γ (gamma) radiation.

20. Use of a self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 19 for medical products, especially plasters, medical fixings, wound coverings, or orthopaedic or phlebological bandages and dressings.



21. Use of a self-adhesively treated backing material according to one of Claims 1 to 20 for reversible technical fixings which can be detached without damage to the substrate.



Abstract

Backing materials which have been given a self-adhesive treatment on at least one side, characterized in that the self-adhesive composition is a pressure-sensitive hotmelt adhesive composition which at a frequency of 0.1 rad/s has a dynamic-complex glass transition temperature of less than -3°C , preferably from -6°C to -30°C and, with particular preference, from -9°C to -25°C , and their use, in particular, for producing medical products such as plasters, bandages or dressings.

